

(19) 日本国特許庁 (JP)

(11) 特許出願公開

(12) 公開特許公報 (A)

昭61-218512

(5) Int.Cl.⁴

A 61 K 7/13

識別記号

厅内整理番号

7417-4C

(43) 公開 昭和61年(1986)9月29日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

(54) 発明の名称 染毛剤

(2) 特願 昭61-48744

(22) 出願 昭61(1986)3月7日

(12) 1985年3月8日 (33) 西ドイツ(D E) (31) P3508265.8

(27) 発明者 ヴィンフリー・オルト ドイツ連邦共和国ハスロッホ・ブフアルツ・アム・シヤハ

デルグラーベン 28

(27) 発明者 カール・ハイニツ・シユラーダー ドイツ連邦共和国ベーフエルン・エルレングルトン 16

(27) 発明者 ヴエルナー・フィケルト ドイツ連邦共和国マンハイム・シュトツカツハ・シュトラーセ 14

(27) 出願人 リュートガースヴエルケ・アクチエンゲゼルシヤフト ドイツ連邦共和国フランクフルト・アム・マイン 1・マイツラー・ラントストラーゼ 217

(27) 代理人 弁理士 矢野 敏雄 外1名

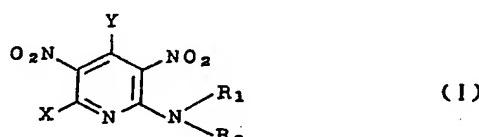
明細書

1 発明の名称

染毛剤

2 特許請求の範囲

1. 通した発色剤との組合せで、酸化染料を主体とする染毛剤において、一般式(I)：



[式中 R₁ および R₂ は同じかまたは異なり、水素、1~4のC-原子を有するアルキル基、非置換または任意の箇所で、1~2の炭素原子を有するアミノ-、メチルアミノ-、ジメチルアミノ-、ヒドロキシ-、アルキル-またはアルコキシ基1種または数種で置換されたフェニル基、7までのC-原子を有するシクロアルキル基または非置換または任意の箇所でメチル-、エチル-またはプロピル置換

されたピロール-、ピリジン-、ピペリジン-、ピリミジン-、ピペラジン-またはモルホリン基または一般式 II：

-R-Z (II)

(その際 R は 1~6 の C- 原子のアルキル鎖またはフェニル基および Z は 1~3 の C- 原子を有する、任意の箇所にあるヒドロキシ-および/またはアルコキシ基である) のアルケニル基を表わすか、式 III：



[式中 R₃ および R₄ は同じかまたは異なり、水素、非置換または任意の箇所でヒドロキシ-またはアミン置換された、7までのC-原子を有するアルキル-、アラルキル-、シクロアルキル基、非置換または任意の箇所で、1~2のC-原子を有するアミノ-、メチルアミノ-、ジメチルアミノ-、ヒドロキシ-、

BEST AVAILABLE COPY

特開昭61-218512(2)

アルキル-またはアルコキシ基1種または数種で置換されたフェニル基または非置換または任意の箇所でメチル-、エチル-またはプロピル置換されたピロール-、ピリシン-、ピペリシン-、ピリミジン-、ピペラシン-またはモルホリン基を表わす)を表わし、Xは水素、1~4のC-原子を有するヒドロキシ-またはアミノアルキル-またはアルコキシ基または一般式Iのアミノ基を表わし、Yは水素、1~3のC-原子を有するアルキル基または非置換またはヒドロキシ-またはアミン置換されたフェニル基を表わす]のジニトロビリジン誘導体1種または数種の含量を有することを特徴とする、染毛剤。

3 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は適当な発色剤との組合せで、酸化染料を主体とする染毛剤に関する。染毛はその際、適した酸化剤の存在でアルカリ性媒体中での発色剤物質の、いわゆるカップリング剤物質また

リシン、フランス国特許第1397551号お
よび同第1398193号明細書からヒドロキ
シ-およびアルコキシピリシンアミンまたはフ
ランス国特許第1401469号明細書からピ
リジルアミノベンゾールおよびビスピリジルア
ミンの使用が公知である。アミノピリシン化合物
はしかし空気酸素に対し酸化をうけやすい。
既に調剤の貯蔵の際ならびに使用の際生じる損
失を補償するために、これらの化合物は染色工程
でそれ自体必要とされるものよりも、より大
量に配量される。その他に、これらのアミノ化
合物は、それにより貯蔵の間安定化を達成する
ために、塩として使用する。それによりしかし
他の欠点が生じる：塩形成により惹起されたイ
オンのより高い数に基づき、色調の輝きが減少
する。その他にこの塩はより高い濃度で全ての
界面活性剤と組合せることができるわけではない
ので、全てが染毛剤の所望のガレヌス調剤形
で製造できるわけではない。

発明が解決しようとする問題点

は修正剤 (Nuancenren) との反応により行なう。一般にその際生じる、非常に良好な褪色特性を有する、強い色および色調の広い変化範囲により、この酸化染料は毛髪用化粧品において重要なである。

従来の技術

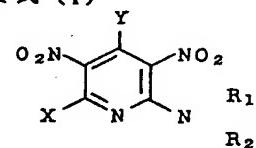
カップリング剤 - または修正剤成分として、
4-フェニレンジアミン誘導体、フェノール、
ナフトールまたはレゾルシン誘導体が公知である。これらの生成物は全て毒生物学的および皮膚科学的に懸念がないわけではないので、懸念のないビリジンアミノ化合物に移行することが試みられる。

そこでカップリング剤成分として、西ドイツ
特許第1142045号明細書から2,3-
ないし2,6-ジアミノピリジン、東ドイツ
特許第57402号明細書から2,5-ジアミ
ノピリジン、ヨーロッパ特許第0008079
号明細書からビス-アミノピリジン、米国特許
第1571570号明細書からジヒドロキシビ

従つて本発明の課題は、非常に良好な褪色特性を有する強い発色を、色調の広い変化範囲で生じ、そのカップリング剤-または修正剤成分が毒生物学的におよび皮膚科学的に懸念がなく、空気酸素に対し十分に安定であり、そこで少量でも中性でまたは塩の形で使用できる、酸化染料を主体とする染毛剤を開発することであつた。問題点を解決するための手段

この課題の解決は、特許請求の範囲第1項による剤の製造により行なう。

一般式(I)



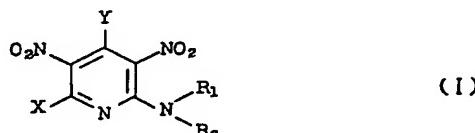
のジニトロビリジン誘導体が好適な発色剤成分および酸化剤との組合せで、前記の要求を満たす、理想的なカップリング剤 - または修正剤成分を表わすことが見出された。

ニトロ基がビリシン誘導体の酸化安定性を高める

めることは一般に公知である。この認識は、そこで使用される生成物が慣用の酸化剤と容易に反応しなければならないので、これまで酸化染料を主体とする染剤でのニトロピリジン誘導体の使用を防げた。従つて特定のニトロピリジン誘導体は西ドイツ国特許第1949750号明細書から直接使用できる（selbst aufziehende）染毛剤として公知であるが、酸化染料を主体とする染料中でのその使用は公知でない。驚異的にも本発明によるジニトロピリジン誘導体はその上、これが非イオン形でも使用できるほど十分に、空気酸素に対し安定であり、しかしこれは慣用の酸化剤と自体公知の方法で着色の意味で反応するほど、反応性である。

さらに、本発明によるジニトロピリジン誘導体は毒生物学的にも皮膚科学的にも概念がないとみなされることが見出された。これは芳香族化学から、ニトロ生成物が一般に塩基化されていない芳香族よりも高い毒性を示すことが公知であるかぎり、驚異的である。

プリング剤 - および修正剤成分は、理論的に、ピリジン環で3 - および5 - 位にニトロ基1つずつおよび2 - 位に置換または非置換アミノ基少なくとも1つを有する、全てのピリジン誘導体であり、その既位置6は置換されていないかアルコキシ - 、ヒドロキシアルキル - 、アミノアルキル - または置換または非置換アミノ基により置換されており、および位置4は置換されていないか、短鎖アルキル - または非置換または置換フェニル基により置換されている。市販の生成物はしかし水中で場合により塩としてまたは溶解助剤との混合物中溶性および安定であるべきであり、そこで従つて置換基に關し、特定の制限が先に与えられる。実際、従つて一般式 I :



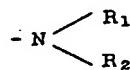
本発明による染毛剤の他の利点は、カップリング剤成分として公知のアミノピリジンの使用の際達成されない、最も輝かしい色調ならびに低い使用量にもかかわらずより強い着色である。この最後の効果は一部はニトロ基の着色作用によりおよび一部は酸化安定性により可能にされる。それにより、これまで使用されたアミノピリジン誘導体の代わりに本発明によるジニトロピリジン誘導体の約半量を用いて同様に深い、しかしより輝きのある色調を達成することが可能である。

本発明により使用されるジニトロピリジン化合物のピリジン環およびアミノ基での置換基の変化により種々の色の変化が達成される。それにより、種々の修正剤成分の混合により酸化染料系を有する多くの色のバリエーションを設定することが、この剤を用いて可能である。本発明による染毛剤はそれにより毛髪用化粧品の領域で広く使用される。

本発明により酸化染料系中で使用すべきカッ

に相当するジニトロピリジン誘導体が有利になる。

置換基は次のものを表わす：Xは水素、1 ~ 4のC - 原子を有するアミノアルキル - 、ヒドロキシアルキル - またはアルコキシ基またはアミノ基であつてよい。この種の置換基の例は次の基である：アミノメチル - 、アミノエチル - 、アミノプロピル - 、アミノ - 1 - プロピル - 、アミノブチル - 、ヒドロキシメチル - 、ヒドロキシエチル - 、ヒドロキシプロピル - 、ヒドロキシブチル - 、メトキシ - 、エトキシ - またはプロポキシ - である。アミノ基は一般式：



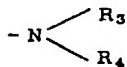
の2 - 位におけるアミノ基に相当する。2 - および6 - 位におけるこれらのアミノ基は、同じかまたは異なるつてよい。Yは水素、メチル - 、エチル - 、プロピル - 、1 - プロピル - 、フェニル - 、ヒドロキシフェニル - またはアミ

ノフエニル基であつてよい。

置換基 - NR_1R_2 は非置換または置換アミノ基であつてよく、その際 R_1 および R_2 は同じかまたは異なるついてよく、水素、1~4のC-原子を有するアルキル基、非置換または任意の箇所でアミノ-、メチルアミノ-、ジメチルアミノ-、ヒドロキシ-、アルキルまたは1~2のC-原子を有するアルコキシ基1種または数種で置換されたフェニル基、7までのC-原子を有するシクロアルキル基または非置換または任意の箇所でメチル-、エチル-またはプロピル基置換された複素環式基を表わす。

このアミノ基の例は、メチル-、エチル-、プロピル-、1-プロピル、ブチル-、1-ブチル、2-ブチル-、ジメチル-、ジエチル-、メチル-エチル-、ジプロピル-、ジ-1-プロピル-、メチルプロピル-、シクロヘキシリ-、フェニル-、アミノフェニル-、ジアミノフェニル-、メチルアミノフェニル-、ジメチルアミノフェニル-、ヒドロキシフェニル-、

ニル基およびZは任意の箇所にある、1~3のC-原子を有する、ヒドロキシ-およびアルコキシ基または一般式：



のアミノ基を表わす。

R_3 および R_4 は同じかまたは異なり、水素、非置換または任意の箇所でヒドロキシ-またはアミノ置換されたアルキル-、アラルキル-、7までのC-原子を有するシクロアルキル、非置換または任意の箇所で、1~2のC-原子を有するアミノ-、メチルアミノ-、ジメチルアミノ-、ヒドロキシ-、アルキル-またはアルコキシ基1種または数種で置換されたフェニル基または非置換または任意の箇所でメチル-、エチル-またはプロピル置換されたビロール-、ピリジン-、ペリジン-、ペリミジン-、ペラジン-またはモルホリン基である。この種のアミノ基の例はヒドロキシメチル-、ヒドロ

ジヒドロキシフェニル-、トルイル-、キシリル-、エチルフェニル-、メトキシフェニル-、エトキシフェニル-またはジメトキシフェニルアミノ基ならびにピロール-、メチルピロール-、エチルピロール-、プロピルピロール-、ピリジン-、メチルピリジン-、エチルピリジン-、ジメチルピリジン-、プロピルピリジン-、ビペリジン-、メチルビペリジン-、エチルビペリジン-、プロピルビペリジン-、ペリミジン-、メチルペリミジン-、エチルペリミジン-、プロピルペリミジン-、メチルペラジン-、エチルペラジン-、エチルビペラジン-、プロピルビペラジン-、モルホリン-、メチルモルホリン-、エチルモルホリン-またはプロピルモルホリン基である。

置換基 R_1 および R_2 はしかし一般式

-R-Z

のアルケニル基も表わしてよく、その際Rは1~6のC-原子を有するアルキル基またはフェ

キエチル-、ヒドロキシプロピル-、ヒドロイソプロピル-、ヒドロキシブチル-、ヒドロキシペンチル-、ヒドロキシヘキシリ-、メトキシメチル-、エトキシメチル-、プロポキシメチル-、イソプロポキシメチル-、ヒドロキシメトキシメチル-、ヒドロキシエトキシメチル-、メトキシエチル-、エトキシエチル-、アミノメチル-、アミノエチル-、アミノプロピル-、アミノブチル-、アミノペンチル-、アミノヘキシリ-、アミノシクロヘキシリ-、メチルアミノメチル-、メチルアミノエチル-、メチルアミノプロピル-、ジメチルアミノメチル-、ジメチルアミノエチル-、ジメチルアミノプロピル-、エチルアミノメチル-、プロピルアミノメチル-、ジエチルアミノメチル-、エチルアミノエチル-、ジエチルアミノエチル-、エチルアミノプロピル-、ジエチルアミノプロピル-、ビス-アミノメチル-、ビス-アミノエチル-、ビスアミノプロピル-、ビス-アミノメチル-、ビス-アミノブチル-、ビス-アミノペンチル-、ビ

BEST AVAILABLE COPY

特開昭61-218512(5)

ス-アミノヘキシル-、ヒドロキシフェニル-、メトキシフェニル-、トルイル-、ジメトキシフェニル-、アミノフェニル-、フェニル-、ジアミノフェニル-、ピロールメチル-、ピロールエチル-、メチルピロールメチル-、メチル-ピロールエチル-、ピリジンメチル-、ピリジンエチル-、ピリジンプロピル-、メチルピリジンメチル-、メチルピリジンエチル-、ジメチルピリジンメチル-、ジメチルピリジンエチル-、エチルピリジンメチル-、エチルピリジンエチル-、ビペリジンメチル-、メチルビペリジンメチル-、エチルビペリジンエチル-、エチルビペラジンエチル-、メチルビペラジンメチル-、メチルビペラジンエチル-、エチルビペラジンメチル-、エチルビペラジンエチル-、ビリミシンメチル-、ビリミシンエチル-、ビリミシンプロピル-、メチルピリミシンメチル-、モルホリンメチル-、メチルモルホリンメチル-、エチルモルホリンメチル-、モルホリンエ

テル-、メチルモルホリンエチル-、エチルモルホリンエチル-、プロピルピロールメチル-、プロピルピリジンメチル-、プロピルピペリンメチル-、プロピルピリミシンメチル-、プロピルピペラジンメチル-またはプロピルモルホリンメチルアミンである。

本発明による修正剤成分はそのつど単独でまたは所望の色調の調節のために、互いのまたは他の自体公知の修正剤-またはカップリング剤成分との混合物で使用される。

本発明による染毛剤中で使用すべき発色剤成分の例として、

p - フエニレンジアミン、アルキルアミノ - p - フエニレンジアミン、
p - トルイレンジアミン、
p - アミノフェノール、
N - メチル - p - フエニレンジアミン、
N , N - ジメチル - p - フエニレンジアミン、
N , N - ジエチル - 2 - メチル - p - フエニレンジアミン、

N - エチル - N - ヒドロキシエチル - p - フエニレンジアミン、

クロル - p - フエニレンジアミン、

N , N - ピス - ヒドロキシエチルアミノ - p - フエニレンジアミン、

メトキシ - p - フエニレンジアミン、

2 , 6 - ジクロル - p - フエニレンジアミン、

2 - クロル - 6 - プロム - p - フエニレンジアミン、

2 - クロル - 6 - メチル - p - フエニレンジアミン、

6 - メトキシ - 3 - メチル - p - フエニレンジアミン、

のような他の p - 位に存在する官能性基 1 つを有する第一芳香族アミン、さらに OH - 基、NH₂ - 基、NHR - 基、NR₂ - 基、その際 R は 1 ~ 4 の炭素原子を有するアルキル-またはヒドロキシアルキル基を表わす、のような官能性基 1 種または数種を有する前記種類の他の化合物、さらに

1 - メチルピロリドン - (2) - ヒドラジンのような複素環式ヒドラジン誘導体、

4 - アミノ - 1 - フエニル - 3 - カルバモイルピラゾロン - 5 のような 4 - アミノピラゾロン誘導体、

N - プチル - N - スルホプチル - p - フエニレンジアミン、

2 , 4 , 5 , 6 - テトラアミノピリミジン、

4 , 5 - ジアミノ - 2 , 6 - ピスマチルアミノピリミジン、

2 , 5 - ジアミノ - 4 - ジエチルアミノ - 6 - メチルアミノピリミジン、

2 , 4 , 5 - トリアミノ - 6 - ジメチルアミノピリミジン、

2 , 4 , 5 - トリアミノ - 6 - ビペリジノ - ピリミジン、

2 , 4 , 5 - トリアミノ - 6 - アニリノ - ピリミジン、

2 , 4 , 5 - トリアミノ - 6 - モルホリノピリミジン、

特開昭61-218512(6)

2,4,5-トリアミノ-6- α -ヒドロキシ-エチルアミノピリミジンのようなテトラアミノピリミジン、しかしあたたとえば2,5-ジアミノピリジンまたは2,5-ジアミノ-4-メチルピリジンのようなピリジン誘導体が挙げられる。

酸化カップリング、即ち発色は、根本的に他の酸化染毛料におけるように、また空気酸素により行なうことができる。しかし実際の適用のためには、反応速度が低すぎ、髪での発色がゆるやかすぎる。従つて有利に化学的酸化剤を使用する。このようなものとして、殊に過酸化水素または尿素へのその付加生成物、メラミンおよびホウ酸ナトリウムならびにペルオキシ二硫酸カリウムと過酸化水素付加化合物から成る混合物が重要である。

修正剤-および発色剤成分を含有する、本発明による染毛剤は、相当する化粧用調剤での使用のために、クリーム、エマルジョン、ゲルまたは簡単な溶液にも加工される。成分を、場合

ーションが挙げられる。

使用の直前に、この染毛剤を前記の酸化剤1種の溶液と通常のように混合し、このようにして得られた混合物を髪に塗布する。適用温度はその際30~40°Cの範囲で変化する。約30分間の作用時間後、染毛剤を染められている毛髪から、すすぐことにより除去する。次に毛髪を穏やかなシャンプーで後洗净し、乾燥する。

実施例

次の基礎組成の染毛剤を用いて、着色試験を実施する：

30%脂肪酸アミノキシド溶液	2重量%
ジチオン酸ナトリウム	0.5重量%
25%水酸化アンモニウム	10重量%
本発明による修正剤成分	0.5重量%
p-トルイレンジアミンスルフエート	1重量%
水	86重量%
染毛剤100mlを過酸化水素溶液(6%)	
10mlと混合する。この混合物中へ天然の髪からの髪の束を浸漬し、染料溶液を35°Cで30	

により溶解助剤を用いて、溶解するために、このため溶液を100°Cまで加熱することが時おり必要である。その際使用可能な生成物中修正剤成分の濃度は0.01~2重量%および発色剤成分の濃度は0.1~5重量%である。化粧品調剤の製造のために、成分をこの種の調剤のために常用の他の成分と混合する。このような付加的な成分として、たとえば水酸化アンモニウム、アルキルベンゾールスルホン酸塩、脂肪アルコールスルホン酸塩、脂肪アルコールエーテル硫酸塩、アミンオキシド、アルキルスルホン酸塩、脂肪酸アルカノールアミド、アルキルフェノールオキシエチレート、酸化エチレンの、脂肪アルコールへの付加生成物のような陰イオンまたは非イオンタイプの湿润剤または乳化剤、亜硫酸ナトリウム、ジチオン酸ナトリウム、チオグリコール酸またはアスコルビン酸のような還元剤、メチルセルロース、高級脂肪アルコール、脂肪酸のような増粘剤、さらに香油およびパンツテン酸およびコレステリンのようなヘアーコーディネーターが挙げられる。

分間作用させる。引続き髪の束を洗い、乾燥しおよびその着色に関して判定する。

使用された、本発明による修正剤成分

例1

2-アミノ-6-メトキシ-3,5-ジニトロピリジン

着色効果：暗く緑色がかつた茶色の着色

例2

2-ジメチルアミノ-3,5-ジニトロピリジン

着色効果：青黒色

例3

2,6-ビス-(2-ヒドロキシエチルアミン)-3,5-ジニトロピリジン

着色効果：ヘーゼルナッツ様の茶色の着色

例4

6-メトキシ-3,5-ジニトロ-2-プロピルアミノピリジン

着色効果：ヘーゼルナッツ様の茶色の着色

例5

2,6-ビス(N,N-ジメチルアミノ) -
3,5-ジニトロピリジン
着色効果：中間プロンド

手 続 補 正 書(自発)

昭和 61 年 4 月 15 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和 61 年 特許願 第 48744 号

2. 発明の名称

染毛剤

代理人 弁理士 矢野敏雄



3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 リユートガースヴエルケ・アクチエンゲゼルシヤフト

4. 律代理人

住 所 〒100 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号

新東京ビルディング553号 電話(216)5031~5番

氏 名 (6181) 弁理士 矢野敏雄



5. 補正により増加する発明数 0

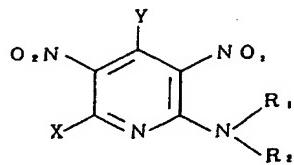
6. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄及び発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

- (1) 特許請求の範囲を別紙のとおり補正する。
 (2) 明細書第 4 ページ第 1 行の「修正剤 (Nuancenren)」を「修正剤 (Nuanceuren)」と
 補正する。
 (3) 同第 6 ページ第 12 行の式を

「



」

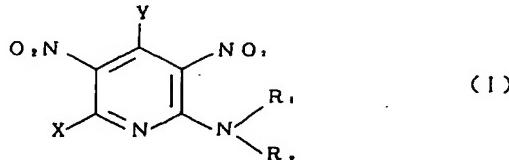
と補正する。

- (4) 同第 11 ページ第 7 行から第 8 行の「アルキルまたは 1 ~ 2 の C - 原子を有する」を「1 ~ 2 の C - 原子を有するアルキルまたは」と補正する。
 (5) 同第 13 ページ第 8 行から第 9 行の「アルキル、アラルキル、7までのC - 原子を

有する」を「7までのC - 原子を有するアルキル、アラルキル、」と補正する。

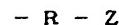
2 特許請求の範囲

1. 適した発色剤との組合せで、酸化染料を主体とする染毛剤において、一般式(I)：



[式中 R₁ および R₂ は同じかまたは異なり、水素、1～4のC-原子を有するアルキル基、非置換または任意の箇所で、アミノー、メチルアミノー、ジメチルアミノー、ヒドロキシー、1～2の炭素原子を有するアルキルーまたはアルコキシ基1種または数種で置換されたフェニル基、7までのC-原子を有するシクロアルキル基または非置換または任意の箇所でメチルー、エチルーまたはプロピル置換されたビロールー、ビリジンー、ビペリジンー、ビリミジンー、ビベラジンーまたはモルホリン基を表わす] を表わし、Xは水素、1～4のC-原子を有するヒドロキシーまたはアミノアルキルーまたはアルコキシ基または一般式IIIのアミノ基を表わし、Yは水素、1～3のC-原子を有するアルキル基または非置換またはヒドロキシーまたはアミン置換されたフェニル基を表わす] のジニトロビリジン誘導体1種または数種の含量を有することを特徴とする、染毛剤。

モルホリン基または一般式II：



(II)

(その際Rは1～6のC-原子のアルキル鎖またはフェニル基およびZは任意の箇所にあるヒドロキシーおよび/または1～3のC-原子を有する、アルコキシ基である) のアルケニル基を表わすか、式 III：



[式中 R₁ および R₂ は同じかまたは異なり、水素、非置換または任意の箇所でヒドロキシーまたはアミン置換された、7までのC-原子を有するアルキルー、アラルキルー、シクロアルキル基、非置換または任意の箇所で、アミノー、メチルアミノー、ジメチルアミノー、ヒドロキシー、1～2のC-原子を有するアルキルーまたはアルコキシ基1種また